

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006662

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.CI.

H01M 4/04
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 11-175376

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : HARAGUCHI KAZUTOSHI
KOISO MIEKO
OBAYASHI AKIRA

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for lithium secondary battery and its manufacturing method, assuring a small initial irreversible capacity, a large charge and discharge capacity, and excellent in the repetitive cyclic characteristics.

SOLUTION: A negative electrode material for a lithium secondary battery consists of a graphite-base complex formed from graphite powder and a baked substance of thermo-hardening resin, and the manufacturing process includes a heat treatment of a homogeneously mixed dope consisting of a graphite powder having a mean particle size of 5 µm or more, thermo-hardening resin, and an organic solvent to dissolve the thermo-hardening resin while the homogeneous condition is well kept, and the obtained complex of graphite and thermo-hardening resin is baked at a temperature between 1300–2800° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-6662

(P2001-6662A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/04
4/02
4/58

識別記号

F I
H 01 M 4/04
4/02
4/58

テマコード(参考)
A 5 H 0 0 3
D 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-175376

(22)出願日 平成11年6月22日(1999.6.22)

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 原口 和敏
千葉県千葉市稲毛区長沼町317-1-4-
901
(72)発明者 小磯 美枝子
千葉県佐倉市六崎1321-201
(72)発明者 王林 明
千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-203
(74)代理人 100088764
弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、初期不可逆容量が小さく、且つ充放電容量が大きく、また繰り返しサイクル特性に優れた、リチウム二次電池用負極材、及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を用いるリチウム二次電池用負極材、及び平均大きさ5μm以上の黒鉛粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂を溶解する有機溶剤とからなる均質混合ドープを均質状態を保持しつつ熱処理し、得られた黒鉛と熱硬化性樹脂との複合体を1300~2800°Cの温度で焼成して得られる黒鉛質複合体を用いる、リチウム二次電池用負極材の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を用いるリチウム二次電池用負極材。

【請求項2】 热硬化性樹脂焼成物の少なくとも一部が黒鉛質に変性されたものであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材。

【請求項3】 热硬化性樹脂焼成物の少なくとも一部が黒鉛粉末と共存させて焼成させることにより黒鉛質に変性されたものである請求項2に記載のリチウム二次電池用負極材。

【請求項4】 黒鉛粉末と熱硬化性樹脂とを複合化して焼成して得られる、黒鉛質複合体を用いるリチウム二次電池用負極材。

【請求項5】 黒鉛粉末：熱硬化性樹脂焼成物の重量比が30：70～95：5であって、且つX線広角回析による(002)面の反射が単一ピークであり、その面間隔 d_{002} が0.340nm未満で、C軸方向の結晶子の大きさ $L_{c_{002}}$ が10nm以上である、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を用いる、請求項1～4のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用負極材。

【請求項6】 热硬化性樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用負極材。

【請求項7】 フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂である請求項6に記載のリチウム二次電池用負極材。

【請求項8】 平均大きさ5μm以上の黒鉛粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂を溶解する有機溶剤とからなる均質混合ドープを均質状態を保持しつつ熱処理し、得られた黒鉛と熱硬化性樹脂との複合体を1300～2800°Cの温度で焼成して得られる黒鉛質複合体を用いるリチウム二次電池用負極材の製造方法。

【請求項9】 热硬化性樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする請求項8に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法。

【請求項10】 黒鉛粉末：熱硬化性樹脂の重量比が20：80～90：10であることを特徴とする請求項8又は9に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法。

【請求項11】 均質混合ドープの組成が、有機溶剤量<(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)であることを特徴とする請求項8又は9に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法。

【請求項12】 均質混合ドープの組成が、{(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)×0.3}<有機溶剤量<(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)であることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、容量や充放電特性に優れたりチウム二次電池の電極として有用な負極材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池の高性能化（小型化、高容量化）が強く求められている。リチウム金属を電極として用いると高起電力、高エネルギー密度などの利点があるが、リチウム金属は充放電によりデンドライトを生成し、電池のサイクル寿命が低いことや電池内短絡を生じることなどの安全上の問題がある。

【0003】そこで現在、リチウムイオンを電気化学的にインタークレーション、デインタークレーション出来る機能を有する炭素系材料を二次電池負極として用いることが提案されている。かかるリチウム二次電池用負極として用いられる炭素系材料に関して、近年、多くの報告が為されている。これらは黒鉛構造の発達していない炭素材と、黒鉛構造の発達した黒鉛材に分類される。

【0004】ここで、炭素材としては、種々の有機高分子焼成物（例えば、特開平9-293507号公報や特開平9-259883号公報）やポリアクリロニトリル繊維を焼成したPAN系炭素繊維、黒鉛化されていないピッチ系炭素繊維やピッチ系球状炭素材等を挙げることができる。

【0005】これらの炭素材は、主に不定型炭素からなり、黒鉛結晶子の大きさが小さく、結晶の配列も乱れているため、充放電容量や充放電効率が不十分であることや、充放電の過電圧が大きいこと、電池の放電電圧の平坦性に欠ける等の問題を有している。また焼成温度によっては、黒鉛材に比較して、大きな充放電容量が得られる場合もあるが、充放電サイクルの繰り返しにより、充放電容量が大きく低下する問題がある。

【0006】これに対して黒鉛材の場合は、一般に充放電サイクルの繰り返しによる充放電容量変化が小さい利点があり、また黒鉛結晶子が大きく発達していることから理論容量（結晶子間に規則正しく炭素原子6に対しリチウム原子1の割合で吸蔵されたとした場合の容量）に近い充放電容量が期待できることから、炭素材より広く検討されている。

【0007】これまでに、天然黒鉛（例えば、特開平6-290781号公報）、人造黒鉛（例えば、特開平8-298116号公報、特開平8-213020号公報）、黒鉛化されたメソフェーズピッチ系炭素繊維（例えば、特開平8-69798号公報）、球状黒鉛材（例えば、特開平4-115458号公報）等の使用が提案されている。

【0008】これらの黒鉛材を用いた場合は、単位重量当たりの充放電可能容量は相当に大きいが、それでも理論容量に比して十分でないことや、一回目の充放電効率が低い（不可逆容量が大きい）等の問題を有している。更に、理論容量に近づけるためには、黒鉛結晶子をより

発達させる必要があり、このため高温での熱処理が必要で、コスト面での改良が必要とされている。

【0009】これら黒鉛材を改良する方法として、幾つかの方法が開示されている。一つは黒鉛材そのものの性質を改良するもので、黒鉛材の不純物を抑えたり（例えば、特開平6-310144号公報、特開平6-290781号公報）、層間の広い膨張黒鉛を用いたり（例えば、特開平6-275271号公報）、光学的異方性組織がランダムに展開したピッチ系炭素粒子を用いた例（例えば、特開平7-335219号公報、特開平7-142058号公報）が報告されている。

【0010】また、冷間静水圧成形法により成形し、更に焼成一含浸処理を繰り返した後、2500°C以上にて黒鉛化して得られる高密度等方性黒鉛成形体を粉碎した粉末を使用する方法（特開平7-335216号公報）、リチウムに吸収放出可能な金属酸化物を添加する方法（特開平7-192723号公報）、金属や金属化合物の黒鉛化触媒を添加して黒鉛化を促進する方法（例えば、特開平7-192724号公報、特開平8-31422号公報、特開平10-27612号公報）も報告されている。

【0011】更に、表面のみを黒鉛化触媒を用いて黒鉛化する方法（特開平10-152311号公報）、黒鉛化触媒作用を有する金属でPAN系炭素繊維を被覆して黒鉛質繊維とする方法（特開平10-92431号公報）などが開示されている。しかし、高温での焼成が必要だったり、触媒金属を除去する問題があったり、充放電容量や初期充放電効率の改良が未だ十分でない等の実用上の問題を有している。

【0012】更に、これらとは別に、炭素材と黒鉛材を混合使用することや、複合化して使用することが検討されている。例えば、混合使用としては、炭素粒子と炭素繊維とを複合化（混合）することで導電性の向上とバルキーな構造を有する炭素材を用いること（特開平5-283061号公報）、黒鉛化されたものの同士を混合して用いること（特開平6-111818号公報、特開平8-83608号公報、特開平8-83609号公報）が報告されている。

【0013】また炭素材（非黒鉛材）と黒鉛材を混合して用いること（特開平6-150931号公報、特開平161347号公報、特開平7-192724号公報、特開平7-192734号公報、特開平7-326343号公報、特開平10-199511号公報）、黒鉛材とカーボンブラックを混合して用いること（特開平6-333559号公報、特開平7-147158号公報）等が開示されている。

【0014】また、黒鉛材の表面を非黒鉛材で被覆した炭素系複合材料として電解液の分解を抑制することが有効であることが提案されており、例えば、黒鉛又は黒鉛化された材料の表面を、より結晶化度の低い炭素

で覆ったものを負極材料とする方法が、特開平5-290889号公報、特開平5-307959号公報、特開平6-84516号公報、特開平8-180903号公報、特開平9-306477号公報、特開平10-125326号公報、特開平10-144297号公報において開示されている。

【0015】また、黒鉛を（高度なせん断力によるメカノケミカル反応を用いる等して）低結晶性炭素によって結着させた黒鉛／低結晶性炭素の複合材料を用いることが、特開平7-32409号公報、特開平9-330703号公報、特開平10-12217号公報で開示されている。これらは、いずれも本質的には黒鉛材料と非黒鉛材料との混合もしくは結着により、黒鉛材料の有する欠点を改良しようとするものであるが、いずれも容量が不十分であったり、初期不可逆容量が未だ大きい等の問題を有していた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、初期不可逆容量が小さく、且つ充放電容量が大きく、また繰り返しサイクル特性に優れた、リチウム二次電池用負極材、及びその製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、課題を解決するために鋭意検討した結果、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を負極材とすることが、前記課題の解決に極めて有効であることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0018】即ち、本発明は、

(1) 黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を用いるリチウム二次電池用負極材と、

【0019】(2) 熱硬化性樹脂焼成物の少なくとも一部が黒鉛質に変性されたものであることを特徴とする
(1)に記載のリチウム二次電池用負極材と、

【0020】(3) 熱硬化性樹脂焼成物の少なくとも一部が黒鉛粉末と共に焼成されることにより黒鉛質に変性されたものである(2)に記載のリチウム二次電池用負極材と、

【0021】(4) 黒鉛粉末と熱硬化性樹脂とを複合化して焼成して得られる、黒鉛質複合体を用いるリチウム二次電池用負極材と、

【0022】(5) 黒鉛粉末：熱硬化性樹脂焼成物の重量比が30：70～95：5であって、且つX線広角回析による(002)面の反射が単一ピークであり、その面間隔d₀₀₂が0.340nm未満で、C軸方向の結晶子の大きさLc₀₀₂が10nm以上ある、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を用いる、

(1)～(4)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用負極材と、

【0023】(6) 热硬化性樹脂がフェノール樹脂であ

ることを特徴とする(1)～(5)のいずれか一つに記載のリチウム二次電池用負極材と、

【0024】(7)フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂である(6)に記載のリチウム二次電池用負極材と、

【0025】(8)平均大きさ5μm以上の黒鉛粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂を溶解する有機溶剤とかなる均質混合ドープを均質状態を保持しつつ熱処理し、得られた黒鉛と熱硬化性樹脂との複合体を1300～2800℃の温度で焼成して得られる黒鉛質複合体を用いる、リチウム二次電池用負極材の製造方法と、

【0026】(9)熱硬化性樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする(8)に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法と、

【0027】(10)黒鉛粉末：熱硬化性樹脂の重量比が20：80～90：10であることを特徴とする

(8)又は(9)に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法と、

【0028】(11)均質混合ドープの組成が、有機溶剂量<(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)であることを特徴とする(8)又は(9)に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法と、

【0029】(12)均質混合ドープの組成が、{(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)×0.3}<有機溶剂量<(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)であることを特徴とする(11)に記載のリチウム二次電池用負極材の製造方法とを含むものである。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛質複合体を用いることが必須であり、特に単独の焼成では非黒鉛炭素材としかならないフェノール樹脂等の難黒鉛化性熱硬化性樹脂を用いて、黒鉛質複合体とした材料を用いることを特徴とする。

【0031】本発明に用いられる黒鉛粉末としては、黒鉛結晶の発達した5μm以上の平均大きさを有する粉末で、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化纖維ミルドなどが用いられる。粉末の平均大きさ(黒鉛化纖維の場合は平均直径)は5μm以上が好ましく、より好ましくは5～50μm、最も好ましくは8～20μmである。

【0032】平均大きさが5μm未満では本発明における熱硬化性樹脂焼成黒鉛が得られ難かったり、均質混合が困難となったり、黒鉛粉末の価格が高くなったりする問題が生じる。また本発明で用いられる黒鉛粉末は灰分が2重量%以下のものが好ましく、より好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。

【0033】本発明で用いられる熱硬化性樹脂としては、単独の焼成では難黒鉛化性を示す熱硬化性樹脂であり、有機溶剤に溶解可能で、且つ炭素化収率の高いものが用いられる。特に好ましくは、黒鉛粉末と複合化させ

て焼成した場合に少なくともその一部が黒鉛質に変化するものが用いられる。具体的には、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、フラン樹脂などが挙げられるが、好ましくはフェノール樹脂、特に好ましくはヘキサミン等の硬化剤と共に用いて用いられるノボラック型フェノール樹脂が用いられる。

【0034】本発明で用いられる熱硬化性樹脂を溶解する有機溶剤としては、上記の熱硬化性樹脂を溶解するものであり、熱硬化性樹脂と黒鉛粉末の均質な複合体が調製できるものであれば良く、特に限定されないが、メタノール、エタノール等のアルコール類は、除去の容易さ、コスト、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との密着性、安全性、再利用性などの点から好ましく用いられる。従って、前記フェノール樹脂もかかるアルコールに溶解可能なものが好ましく用いられる。

【0035】本発明における黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物の重量比は30：70～95：5が好ましく、より好ましくは40：60～90：10であり、特に好ましくは50：50～80：20である。黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物の重量比が30：70～95：5から外れた場合は、リチウム二次電池の充放電特性の向上が小さくなったり、熱硬化性樹脂の黒鉛質への変性、即ち、黒鉛質複合体の調製が困難となり、好ましくない。

【0036】本発明のリチウム二次電池用負極材は、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物とかなる黒鉛質複合体であって、X線広角回析による(002)面の反射が単一ピークであり、その面間隔d₀₀₂が0.340nm未満で、且つC軸方向の結晶子の大きさLc₀₀₂が10nm以上であることを特徴とする。より好ましくはd₀₀₂が0.338nm未満で、且つLc₀₀₂が20nm以上であり、特に好ましくはd₀₀₂が0.337nm未満で、且つLc₀₀₂が30nm以上である。ここでd₀₀₂が0.340nm以上、Lc₀₀₂が10nm未満ではリチウム二次電池負極としての特性改良が十分でない。

【0037】本発明における(002)面からの反射は单一ピークの見なされる場合が多いが、(002)面の反射をピーク分離して複数の(002)反射があると評価される場合でも、面間隔d₀₀₂が0.340nm以上の反射強度は非常に小さいことが必要である。具体的には、0.340nm以上に面間隔を有する(002)反射強度(=I₀₀₂(>0.340))と、面間隔d₀₀₂が0.335nm～0.340nmである(002)反射強度(=I₀₀₂(0.335～0.340))の比、I₀₀₂(>0.340)/I₀₀₂(0.335～0.340)が、0.01以下、好ましくは0.001以下である。

【0038】本発明においては、本来、非黒鉛化炭素材としての性質を有する熱硬化性樹脂を、例えば黒鉛粉末と複合化して焼成することで、少なくともその一部を黒

鉛質に変化させて得られる、黒鉛質複合体を用いることが必須であり、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物からなる黒鉛複合体を含むものである。ただし、熱硬化性樹脂焼成物の一部が非黒鉛的性質を保持している場合も含まれる。

【0039】例えば、実施例1及び比較例2のX線広角回折結果に見られるように、黒鉛粉末とフェノール樹脂との複合体(50/50重量比)を2000°Cで焼成して得られる複合体は、黒鉛粉末の2000°C焼成物とほぼ同じX線広角回折結果を示し、黒鉛質複合体であると評価される。また、走査型電子顕微鏡観察(～20000倍)により、複合体中の樹脂焼成部分は断面に層状の模様が見えたり、破壊が層状に剥離するよう生じているのが観察される。また、密度やラマンスペクトル測定からも熱硬化性樹脂焼成物の黒鉛質への変性が支持される。

【0040】後述するように、本発明の黒鉛質複合体を用いたリチウム二次電池の充放電特性を評価した結果からも、本発明で得られた複合体が黒鉛質複合体であることが支持される。即ち、表1に示す充放電容量の結果(実施例1と比較例1)から、複合体中の熱硬化性樹脂焼成物が、同じ原料の単独焼成物と同じ性能(放電容量=96 mAh/g)を有するとすると、複合体中の天然黒鉛(重量比で63%を占める)の放電容量はg当たりで477 mAh/gとなり理論容量を大きく上回る値となる。

【0041】これらの結果とX線広角回折などの分析結果と併せて考えると、複合体中の熱硬化性樹脂焼成物の少なくとも一部が黒鉛質に変性された結果、優れた放電容量と充放電効率が達成されると考えられる。勿論、黒鉛粉末の放電容量が共存するかかる熱硬化性樹脂焼成物によって理論容量より大きくなるように改良されたことが寄与している可能性も除外されない。

【0042】一般に難黒鉛化性熱硬化性樹脂は単独で焼成しても非黒鉛材としかならず、それを用いたリチウム二次電池の充放電特性も低レベルのものである(比較例1)。しかし、本発明においてかかる難黒鉛化性炭素材を黒鉛質に変化させ、黒鉛質複合体として、リチウム二次電池の充放電特性は大きく改良される。

【0043】例えば、本発明の黒鉛質複合体を使用した場合、1サイクル目で測定される1g当たりの充放電効率は80%以上、好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上であり、且つ2～100サイクルの充放電容量が300mAh/g以上、好ましくは320mAh/g以上であり、更に2回目以降の充放電効率が98%以上、好ましくは99%以上であるようなりチウム二次電池の充放電特性が得られる。

【0044】かかるリチウム二次電池の充放電特性が改良される理由としては、必ずしも難黒鉛化性熱硬化性樹脂焼成物が黒鉛質に変性されたことだけによるものでは無

く、幾つかの効果が合わさった複合効果によるものと考えられる。例えば、熱硬化性樹脂焼成物が黒鉛質に変性され黒鉛質部の比率が増すことの他、変性された熱硬化性樹脂焼成黒鉛材がより優れた負極材としての特性を有することや、黒鉛粉末の持つ欠点が少なくともその一部が黒鉛質に変性された熱硬化性樹脂焼成物と共に存することで改良されること、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成黒鉛材の複合化による新たな効果が發揮されること等が可能性として考えられる。

【0045】いずれにしても、従来技術で開示されている、単独に熱硬化性樹脂を焼成して得られる非黒鉛炭素材と黒鉛粉末を混合したものや、種類の異なる黒鉛粉末同士もしくは黒鉛粉末と非黒鉛粉末を混合したもの、又は、黒鉛粉末を熱硬化性樹脂由來の非黒鉛材(非結晶性炭素材)で覆ったもの等とは異なる、あらたな黒鉛質複合体を得られ、それを用いることでリチウム二次電池の充放電特性改良が達成される。

【0046】本発明における黒鉛質複合体は、具体的には以下の方法により調製される。5μm以上の平均大きさを有する黒鉛粉末を、有機溶媒(例えばメタノールやエタノール等のアルコール)に溶解させた熱硬化性樹脂(例えば熱硬化性フェノール樹脂(必要に応じてヘキサン等の硬化剤を含ませたもの))と混合し、それらの均質混合ドープを調製する。

【0047】ここで黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との比率(重量比)は、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物との比率が前記したようになることが必要で、具体的には20:80～90:10が好ましく用いられ、より好ましくは30:70～85:15が、特に好ましくは35:65～70:30が用いられる。

【0048】また、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂と有機溶剤からなる均質混合ドープの組成は、過剰の有機溶剂量を含まないことが必要で、好ましくは有機溶剂量<(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)であり、特に好ましくは{(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)×0.3}<有機溶剂量<(黒鉛粉末量+熱硬化性樹脂量)である。過剰の有機溶剤を用いると本発明における均質な黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との複合体が得られず、混合液中で黒鉛粉末と熱硬化性樹脂とが層分離したり、また成形工程で層分離したり、また成形が困難であった。

【0049】均質混合ドープの調製においては、加温したり、強力な攪拌を行うことは有効である。かかる均質混合ドープをシート状、棒状、もしくは塊状になるよう成形した後、50°C～350°Cの範囲で熱処理して熱硬化性樹脂を熱硬化させる。均質混合ドープの成形法としては、押し出し、流延、加圧成形、紡糸などの従来知られている成形法を用いることが可能である。

【0050】得られたシート状、棒状、もしくは塊状の成形物の大きさは、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との均質な複合体であれば特に限定されないが、好ましくはその厚

みもしくは断面径の大きさが0.1mm以上であるものが用いられ、より好ましくは0.5mm~100mm、特に好ましくは1mm~50mmである。また熱処理においては、成形物が発泡しないように、昇温速度、加热時間、雰囲気等を調整することが好ましい。

【0051】得られた黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との複合体は、そのまま、もしくは以後の焼成に適切な大きさに破碎もしくは切断された後、不活性ガス雰囲気下、又は真空雰囲気下、1300°C以上で焼成し、黒鉛質複合体を調製する。また焼成後に二次電池負極材に用いるのに適切な大きさの粉末に再調製することが好ましい。焼成温度は1300°C以上、好ましくは1300~2800°Cが用いられ、より好ましくは1500~2800°C、更に好ましくは1800°C~2500°Cである。

【0052】本発明の製造方法においては、黒鉛質複合体を得るのに必要な焼成温度が比較的低く、黒鉛化が進行することが特徴である。ここで、焼成温度が1300°C未満では熱硬化性樹脂の黒鉛化が出来なかったり、不十分であったりする。その結果として、リチウム二次電池の充放電特性における一回目の不可逆容量が大きいなどの問題点を有する。一方、焼成温度が2800°Cを越えるものは、製造コストの大幅なアップを生じる。

【0053】本発明の製造方法において、本来、難黒鉛化性である熱硬化性樹脂焼成炭素材が黒鉛質に変化した理由は必ずしも明確でないが、現在までのところ以下のように推定される。本発明の製造方法では黒鉛粉末を熱硬化性樹脂と均質、且つ強く密着するように、有機溶剤を用いた均質ドープをへて、シート状、棒状、もしくは塊状に複合化し、次いで熱処理した後焼成される。

【0054】この焼成過程で、黒鉛粉末は既に黒鉛化されているから大きな形状変化は無いが、熱硬化性樹脂は約35~50重量%の重量減少を焼成中に生じ、それに伴い、大きな収縮を起こす。しかし、ここで一定量以上の黒鉛粉末が共存すると変形が制限され、且つそのため大きな内部応力が発生し、いわば擬超高压下での焼成と同様な現象が発生し、結果として、熱硬化性樹脂焼成炭素が黒鉛質に変性されるものと推定される。本発明における効果は必ずしもこれだけによらず、黒鉛粉末との界面部分に存在する熱硬化性樹脂焼成黒鉛材が黒鉛粉末の端部の特性を改良したこと、強い焼成時の内部応力発生から推定される。

【0055】難黒鉛化性炭素材を黒鉛化する為に、ホウ素化合物や金属等の黒鉛化促進触媒を用いることが知られているが、ホウ素化合物を用いた場合は、炭素材中にホウ素の固溶・拡散を経由させるために、必ず2500°C以上の高温を要する。またNi金属及び/又はCo金属、或いはそれらの合金などの黒鉛化促進触媒を用いた場合は、これらの金属又は金属化合物を除去する必要がある。本発明の製造方法では、かかる黒鉛化促進触媒を用いずに、黒鉛粉末と複合化させた黒鉛質複合材が得ら

れ、優れたリチウム二次電池の負極材特性が達成される。

【0056】本発明の黒鉛質複合体は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドープ、且つ脱ドープし得る負極と、リチウム塩電解質を非水媒体中に溶解、又は分散してなる非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、負極材として用いられ、充放電効率や充放電容量、サイクル特性などに優れた特性を有するリチウム二次電池を構成することができる。

【0057】詳細には、1サイクル目で測定される1g当たりの充放電効率が80%以上、好ましくは85%以上であり、特に好ましくは90%以上である。且つ2~100サイクルの充放電容量が300mAh/g以上、好ましくは320mAh/g以上であり、且つ2回目以降の充放電効率が98%以上、好ましくは99%以上である負極材としての特性を有するリチウム二次電池が得られる。

【0058】

【実施例】次いで本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。尚、実施例と比較例で行った充放電試験法を以下に示す。

【0059】(充放電試験) リチウム二次電池における充放電試験評価は、下記の方法でリチウム金属の電極とセパレーターと黒鉛質複合体電極を含むテストセルを作成して行った。黒鉛質複合体電極はステンレスメッシュ上にて粉末化した複合体試料を10重量%のポリフッ化ビニリデンPVDFを結合剤として加え、N-メチルピロリドンを用いてペースト状にした後、N-メチルピロリドンを蒸発、乾燥させ、2ton/cm²の圧力でプレス成形して作製した。成形した電極は150°Cで更に乾燥させて用いた。

【0060】上記の黒鉛質複合体電極と対極としてのリチウム金属を、ガラスファイバー・沪紙とポリエチレン微多孔フィルム(厚み30μm)からなるセパレータを介して対向させ、非水電解液として、容積比で1:2のエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)に1M/Lの6フッ化磷酸リチウム(LiPF₆)を溶解させたものを注液し、これらをステンレス製容器に収容し、ガスケットを介して封口した。

【0061】充放電試験は上記試験セルに対して定電流1mAにて電圧が1mVになるまで電極中にリチウムの吸蔵(以後、充電と呼ぶ)を行った後、定電流1mAで電圧が1.5Vになるまで電極からリチウムの放出(以後、放電と呼ぶ)を行う。以後、このサイクルを少なくとも10回繰り返す。なお電流密度は0.4mA/cm²である。

【0062】(実施例1) 平均大きさ8μmの天然黒鉛(灰分=0.4%) 50重量部とノボラック型フェノール樹脂(重量平均分子量=5700、フェノール/ホル

ムアルデヒド比=0.82、ヘキサミン10重量%含有)50重量部とメタノール70重量部からなる均質混合ドープを調製した後、40~80°Cの加熱下、押し出し法により厚み2mmのシート状成形物を調製した。

【0063】更に成形物を150°Cで1時間熱処理して、層分離等が無く、黒鉛粉末が熱硬化性樹脂中に均質に分散した黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との複合体を調製した。黒鉛粉末と熱硬化性樹脂とは、互いの界面で強く密着しているのが走査型電子顕微鏡測定により観測された。次いでこの黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との複合体を窒素雰囲気下で10°C/分で800°Cまで昇温し、800°Cで1時間保持した後、15°C/分で2000°Cまで昇温し、2000°Cで30分間保持して焼成した。

【0064】得られた焼成物は層分離等の無い、均質な材料で、その収率は天然黒鉛+フェノール樹脂に対して78.5重量%であり、各々の単独試料の2000°C焼成時の重量変化結果を考慮して、本複合体は天然黒鉛:熱硬化性樹脂焼成物が63:37(重量比)であると結論された。また本複合体は黒鉛粉末と熱硬化性樹脂焼成物が強く密着した均質複合体であるのが走査型電子顕微鏡により観察された。

【0065】本複合体を平均粒径30μm前後に粉末化し、X線広角回析及びリチウム二次電池充放電特性を測定した。なお、X線広角回析はグラファイトモノクローターで单色化したCuK α 線を用い、反射角をX線用高

純度シリコン粉末を用いて補正し、反射式ディフラクトメーター法により測定した。

【0066】X線広角回析の結果、本実施例で得られた複合体は、(002)面からの反射が単一ピークであり、その面間隔d₀₀₂は0.3368nmで、Lc₀₀₂は35.1nmである黒鉛質複合体であった。また充放電試験の結果、高い初期充放電効率(1サイクル目=90%)と、高い放電容量(10サイクル目=336mA·h/g)と、良好な繰り返し特性(二回目以降の充放電効率99%)が得られた。

【0067】(比較例1)天然黒鉛粉末を用いないこと、ノボラック型フェノール樹脂を100重量部を用いる以外は、実施例1と同様にして焼成物を調製し、X線広角回析及び二次電池の充放電特性を評価した。焼成物の収率は、フェノール樹脂に対して58重量%であった。得られた結果を表1に示す。

【0068】(比較例2)実施例1で用いた天然黒鉛を単独で2000°Cで焼成したものの結果を表2に示す。

【0069】(実施例2、3)均質混合ドープの組成(黒鉛粉末と熱硬化性樹脂と有機溶剤の比率)が異なるほかは実施例1と同様にして焼成物を調製し、X線広角回析及び二次電池の充放電特性を評価した。組成及び得られた結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	組成(重量部)			X線広角回析 (nm)		充放電効率 (%)		放電 容量 (mAh/g)
	黒鉛 粉末	樹脂	溶剤	d ₀₀₂	Lc ₀₀₂	1回目	2回目	
比較例 1	0	100	70	0.358	2.68	70	95	96
実施例 2	85	15	90	0.3364	37.2	83	98	343
実施例 3	70	30	80	0.3366	36.0	84	99	320

【0071】(比較例3、実施例4)焼成温度が実施例4では1500°C、比較例3では1000°Cと異なる他は実施例1と同様にして黒鉛質複合体を調製し、X線広角回析及び二次電池の充放電特性を評価した。組成及び得られた結果を表2に示す。比較例3の結果は、複合体のX線広角回析が炭素質及び黒鉛質の2種のものからなることを示しており、且つ黒鉛質のものは用いた天然黒鉛の1000°C焼成物と同等の性質を示した。

【0072】一方、炭素質のものは熱硬化性樹脂の単独での1000°C焼成物の値(d₀₀₂=0.375nm、Lc₀₀₂=1.05nm)とほぼ同じd₀₀₂やLc₀₀₂を有し、反射強度も単独の場合の40%と組成比(37%)に近いことから、熱硬化性樹脂焼成炭素のものによると結論された。即ち、1000°C焼成では複合体中の熱硬化性樹脂焼成物が炭素質のままであり、かかる黒鉛粉末と熱硬化性樹脂由來の炭素材を複合化したものは、

表2に示すように、充放電効率や放電容量が低く、また1サイクル目の充放電効率が低い(48%)問題点を有する。

【0073】
【表2】

	焼成温度 (°C)	X線広角回析 (nm)		充放電効率 (%)		放電 容量 (mAh/g)
		d ₀₀₂	L _{c002}	1回	2回目 以降	
比較例2	2000	0.3362	35.8	72	97	346
比較例3	1000	0.3365	28.7	48	91	270
		0.3755	1.1			
実施例4	1500	0.3370	26.5	80	97	301

【0074】(比較例4)均質混合ドープの組成において、黒鉛粉末50重量部とノボラック型フェノール樹脂50重量部に対してメタノール150重量部と、過剰の有機溶剤を用いる以外は実施例1と同様にして黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との複合体を調製した。しかし、混合ドープの調製段階で黒鉛粉末とフェノール樹脂が層分離しやすく、また粘度が低すぎて流延後の成形が困難で、更に流延後に溶剤をキャストして除こうとすると黒鉛粉末(下層側)と樹脂層(上層側)に分離し、均質な複合体を得ることは出来なかった。かかる不均質な黒鉛粉末と熱硬化性樹脂との複合体を実施例1と同様にして焼成し

たものは、天然黒鉛と熱硬化性樹脂焼成物を別々に200°Cで焼成したものと、ほぼ同じX線広角回析結果を示した。

【0075】

【発明の効果】本発明による黒鉛質複合体は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンをドープ且つ脱ドープし得る負極と、リチウム塩電解質を非水媒体中に溶解又は分散してなる非水電解質とを備えたリチウム二次電池において、負極材として用いられ、初期充放電効率、充放電容量、サイクル特性などに優れた特性を有するリチウム二次電池を可能にすることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BB04
BC01 BD00 BD01 BD02 BD04
5H014 AA02 BB01 BB06 EE01 EE08
HH00 HH01 HH06 HH08